

無題

1/7/8  
DIALOG(R) File 350:Derwent WPIX  
(c) 2006 Thomson Derwent. All rts. reserv.

001651709

WPI Acc No: 1976-86162X/197646

Suppression of colouring of polyoxymethylene compsns. - using additives including polyamide and hydrazine derivs.

Patent Assignee: ASAHI CHEM IND CO LTD (ASAHI )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 51111857	A	19761002				197646 B
JP 86006093	B	19860224				198612

Priority Applications (No Type Date): JP 7536928 A 19750328

Abstract (Basic): JP 51111857 A

Suppression of marked colouring of polyoxymethylene compsns. contg. polyamide as stabilizer (which are used for bearings gears, etc. including reuse of the runner or sprue on the injection moulding). Polyoxymethylene compsn. is obtd. by adding usually 0.001-0.5 pts. wt. of (1) polyamide and (2) hydrazine deriv. (e.g. acetohydrazide, oxalic acid hydrazide, dodecyl hydrazine etc) to 100 pts. of polyoxymethylene. In addn. to the above additives, usual antioxidants and other additives may be added. The objective substance can maintain sufficient strength without colouring during several regenerations.

Derwent Class: A25; A88

International Patent Class (Additional): C08K-005/24; C08L-059/00;

C08L-077/00



(2000円)

特許 願 (11)

昭和50年5月28日

特許庁長官 審査官 殿

## 1 発明の名称

ポリオキシメチレン組成物

## 2 発明者

岡山県倉敷市南通3丁目13番1

旭化成工業株式会社内

供 出 格 (ほか5名)

## 3 発明者 代理人

郵便番号250

大阪府大阪市北区塩船1丁目25番地の1

(003) 旭化成工業株式会社

代 理 者 官 局 課

## 4 代 理 人

郵便番号105

東京都港区芝罘本町1番地虎ノ門ビル5階 万式  
(0323) 井上士 清水 延

⑬ 日本国特許庁

## 公開特許公報

①特開昭 51-111857

③公開日 昭51(1976)10.2

②特願昭 50-36728

④出願日 昭50(1975)3.28

審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号

6714 45  
6770 48  
7638 48

②日本分類

250D18  
250D48  
250A27

⑤Int.C12

C08L 59/00  
C08K 5/24H  
(C08L 59/00  
C08L 77/00)

## 明 細 書

## 1 発明の名称

ポリオキシメチレン組成物

## 2 発明請求の範囲

ポリオキシメチレンに、(1)ポリアミドおよび(2)ヒドラジン誘導体を添加してなるポリオキシメチレン組成物。

## 3 発明の詳細な説明

本発明は、再生着色の極めて少ないポリオキシメチレン組成物に関するものである。

ポリオキシメチレンはそのすぐれた機械的性質、電気的性質、耐熱特性などの故に、歯受、歯車、その機械部品及び電気部品などに広く使用されているが、近年、材料費の高騰に対する対策や資源の節約などが真剣に考えられるようになり、それに伴って、ポリオキシメチレンなどの熱可塑性樹脂の射出成形に際して、ランナーやスプルーを粉砕して再生利用することが広く行われている。その際、再生使用に伴う強度の保持は勿論、再生したものの着色性が製品の外观の点から極めて重

要である。

ポリオキシメチレンの安定剤としてポリアミドが極めて有効であることは、例えば、特公昭54-5460をぞとに於いてよく知られているが、ポリオキシメチレンにポリアミドを安定剤として用いた組成物は、射出成形に際し、そのランナー、スプルーを粉砕して再生使用すると、著しい着色を呈する。強度の保持という点からは、100%の再生を数回実施しても充分使用に耐えうるのに対し、上記の再生着色という点から再生使用が不可能になる場合が多い。

本発明者らは、上記ポリオキシメチレン組成物の再生着色を改良すべく鋭意努力をした結果、意外なことに、上記ポリアミドの他にヒドラジン誘導体を組合せて用いることにより、再生着色の極めて少なくなることを見出した。

本発明は、ポリオキシメチレンに、(1)ポリアミドおよび(2)ヒドラジン誘導体を添加してなるポリオキシメチレン組成物に関するものである。

ところで、ポリアミドとは、ポリマー鎖中に



(但し、Rは水素、アルキル基またはアルコキシ基)

で示される結合を有し、加水分解により、ジカルボン酸とジアミンの混合物およびまたはω-アミノカルボン酸の混合物を生じるものである。この中でも融点が220℃以下のものが好ましい。

上記ジカルボン酸としては、炭素数2〜30で、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、アセライン酸、セバシン酸、イソセバシン酸、ノナメチレンジカルボン酸、デカメチレンジカルボン酸、アイコサン-1,20-ジカルボン酸、オキシジカルボン酸、3,9-ビス-(7-カルボキシル)ヘプタル-2,4,8,10-テトラオキサスピロ(6,6)ウンデカンなどがある。

上記ジアミンとしては、炭素数2〜13で、例えば、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、ビス-γ-アミノブ

ジピン酸より合成されるポリアミドエーテル、カプロラクタムとカプロラクタジンのコポリマー、ω-ラウロラクタムとカプロラクタンのコポリマーなどがある。

上記ポリアミドの添加量は、ポリオキシメチレン100重量部に對して0.1〜1.0重量部、好ましくは0.5〜2重量部である。

本発明に用いられるヒドラジン誘導体としては、4,4'-モノカルボン酸ヒドラジド、4,4'-ジカルボン酸ヒドラジド、4,4'-二重炭素置換水素置換ヒドラジン、4,4'-二重炭素-モノカルボン酸ヒドラジドがある。

上記4,4'-化合物としては、アモヒドラジド、ラウロヒドラジド、ステアロヒドラジドなどがある。

上記4,4'-化合物としては、シュウ酸ヒドラジド、アジピン酸ヒドラジド、セバシン酸ヒドラジドなどがある。

上記4,4'-化合物としては、ドデシルヒドラジン、セチルヒドラジンなどがある。

上記4,4'-化合物としては、例えば、次式で示さ

特開 昭51-111857(2)

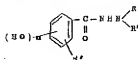
ロビルエーテル、ビスアミノ-メチレン-シクロヘキサン、3,9-ビス-(3-アミノプロピル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ(6,6)ウンデカンなどがある。

また、上記ω-アミノモノカルボン酸としては、炭素数3〜15で、例えば、γ-アミノ酪酸、ε-アミノカプロン酸、13-アミノトリデカン酸などがある。

本発明に用いられるポリアミドには、ラクタムとラクタンの共重合体であるポリアミドエステルも含まれる。また、ジアミンとして上記ジアミン以外に、ポリオキシアルキレン-ω,ω'-ジアミンを用いたポリアミドエーテルも使用しうる。

本発明に用いられるポリアミドとしては、例えば、ポリカプロラクタム、ポリヘキサメチレンアジパミドおよびポリヘキサメチレンセバミドのホモポリマー、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン6-12、ポリカプロラクタムとポリヘキサメチレンセバミドのコポリマー、ポリオキシエチレン-ω,ω'-ジアミン(重合度1000)とア

れる化合物がある。



上記ヒドラジン誘導体は、ポリオキシメチレン100重量部に對し、通常0.001〜0.5重量部添加される。ヒドラジン誘導体の添加方法としては、ポリオキシメチレン、ポリアミドあるいは他の添加剤と同時に添加してもよいし、予めポリアミドとヒドラジン誘導体とを混合した後、ポリオキシメチレンに添加してもよい。勿論その他の方法でも添加されうる。

本発明で用いられるポリオキシメチレンとは、オキシメチレンホモポリマーおよび支那部分がオキシメチレン基よりなるコまたはターポリオキシメチレンであり、ホルムアルデヒドまたはホルムアルデヒドの環状オリゴマーであるトリオキサン、テトラオキサンなどを単独に、またはこれらと共重合可能なコモノマーとを重合または共重合して

得たものを、末端からの分岐に対し安定化したものである。

本発明の組成物には、上記ポリアミド、ヒドロキシ誘導体の他に、通常酸化防止剤が添加される。酸化防止剤としては、例えば、4,4'-ブチリデン-ビス-(3-tert.-ブチル-5-メチルフェノール)、2,2'-ブチリデン-ビス-(4-メチル-5-tert.-ブチルフェノール)、2,2'-メチレン-ビス-(4-メチル-5-tert.-ブチルフェノール)、1,6-ヘキサジオール-ビス-3-(3,5-ジ-tert.-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、テトラカス-(メチレン-(3,5-ジ-tert.-ブチル-4-ヒドロキシハイドロキシナメート))-メタンなどがある。

本発明組成物には、その他、通常公知の添加剤も添加される。

次に本発明の実施例を示す。実施例中の部および多は、すべて重量基準である。

#### 実施例 1

ポリオキシメチレンジアセテート [MI (190

表 1

再生回数	項目	実施例 1		比較例 1	
		5	0.1	0.2	0.2
0	L (明度)	8	0.1	0.2	0.2
	4L (黄度)	2.3	2.6		
5	L (明度)	8	1.5	4	5.0
	4L (黄度)	5.0	9.6		

#### 実施例 2 ~ 5

ポリオキシメチレンジアセテート [MI (100)  $\approx 10.0$  g / 10 分] 100 部、2,2,4,6-0,3 部およびポリカプロラクタム (38 部) / ポリヘキサメチレンジパミド (35 部) / ポリヘキサメチレンセバミド (27 部) のターポリアミド 0.7 部よりなる混合物 100.1 部を、表 1 に示すようなヒドラジン誘導体を添加し、実施例 1 と同様な試験を行なった。結果を同じく表 2 に示す。

特開 8851-111857 (3)

U)  $\approx 10.0$  g / 10 分] 100 部、カプロラクタムとカプロラクタム (40 部比 8 部 15) より合成されたポリアミドエステル 0.6 部、2,2'-メチレン-ビス-(4-メチル-5-tert.-ブチルフェノール) (以下、2,2,4,6-0,3 部およびセバシン酸とヒドロラジド 0.05 部を添加し、50 mm 押出機を用いて混合した後、射出成形により 110 X 100 X 3 mm の平板を成形した (射出成形条件: シリンダー温度 200°C、射出時間 1.5 sec、冷却時間 20 sec、金型温度 80°C)。成形物を着色し、再び成形をくり返し、成形物の着色度を着色色差計 M D-5 型 (日本電色工業株式会社) を用いて測定した。また比較のため、上記セバシン酸とヒドロラジドを添加しないものについても同様の試験を行なった。結果を表 1 に示す。

表 2

	再生回数	実施例 2		実施例 3		実施例 4		実施例 5		比較例 1		比較例 2	
		5	0.1	5	0.1	5	0.1	5	0.1	5	0.1	5	0.1
アジピン酸とヒドロラジド	0 回目	0.03	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
セバシン酸とヒドロラジド	—	—	0.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
セバシン酸とヒドロラジド	—	—	—	—	—	0.2	—	—	—	—	—	—	—
ドデシルヒドロラジド	—	—	—	—	0.05	—	—	—	—	—	—	—	—
再生 0 回目	L (明度)	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0
	4L (黄度)	2.5	3.0	3.5	2.7	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
再生 5 回目	L (明度)	80.5	81.2	79.5	79.5	76.5	76.5	76.5	76.5	76.5	76.5	76.5	76.5
	4L (黄度)	3.1	4.4	5.5	4.5	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1

※ 比較例 3 にはターポリアミドは添加されていない

#### 実施例 6

トリオキサンとエチレンオキサイド (2.6 部) を共重合して得られたコポリオキシメチレンの不安定な末端部分を処理したもの 100 部、ポリオキシエチレン-6,6'-ジアミン (重合度 400) とアジピン酸より得られたポリアミドエーテル

0.5部、224部 0.25部および高濃ジヒドラジド0.025部を混合し、実施例1と同様の試験をした。また比較のために、高濃ジヒドラジドを添加しないものについても同様の試験をした（比較例4）。結果をオ3表に示す。

オ 3 表

		実施例 5	比較例 4
生育0回	L (明度)	85.5	85.4
	aL (黄度)	3.2	3.5
得生5回	L (明度)	81.0	74.5
	aL (黄度)	6.2	10.1

代理人 井 堀 士 清 水 盛

## 5 添付書類の目録

- (1) 明 細 書 1 通  
(2) 動 書 附 本 1 通  
(3) 委 任 状 1 通

## 6 助記以外の発明者

岡山県倉敷市瀬道3丁目1番1  
旭化成工業株式会社内  
鈴木 勇  
岡山県倉敷市瀬道3丁目1番1  
旭化成工業株式会社内  
大 島 昇  
岡山県倉敷市瀬道3丁目1番1  
旭化成工業株式会社内  
丸 岡 信 夫  
岡山県倉敷市瀬道3丁目1番1  
旭化成工業株式会社内  
吉 田 盛 郎  
岡山県倉敷市瀬道3丁目1番1  
旭化成工業株式会社内  
佐 藤 武